

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-200118
 (43)Date of publication of application : 24.07.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
 C08K 5/01
 C08K 5/20
 C08L 21/00
 C08L 53/02
 // (C08L 23/26
 C08L 21:00
 C08L 53:02
 C08L 83:04
 C08L 33:00
 C08L 23:08
 C08L 23:10)

(21)Application number : 2000-006907

(71)Applicant : JAPAN POLYOLEFINS CO LTD

(22)Date of filing : 14.01.2000

(72)Inventor : SUZUKI NARIHITO

FUJITANI KENJI
 YAMAMOTO KOUICHI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material which is flexible, has excellent abrasion resistance, excellent moldability such as extrusion moldability or injection moldability, especially emboss transferability on injection molding.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer composition characterized by adding at least one of (f) 0.01 to 1 pt.wt. of a higher fatty acid amide, (g) 0.5 to 10 pts.wt. of a polyorganosiloxane and (h) 0.5 to 15 pts.wt. of an acrylic- silicone copolymer resin to 100 pts.wt. of an elastomer composition comprising (a) 10 to 70 wt.% of a thermoplastic elastomer comprising a polyolefin-based resin and a vulcanized rubber dispersed in the polyolefin-based resin, (b) 5 to 40 wt.% of the hydrogenated derivative of a block copolymer which is represented by the general formula: A-B-A and has (1) a MLMFR of ≤ 0.1 g/10 min (temperature: 190° C, load: 211.68N) and (2) a block B content of 60 to 90 wt.% in the block copolymer, and (e) 20 to 50 wt.% of a mineral oil-based rubber softener.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-200118

(P2001-200118A)

(43)公開日 平成13年7月24日 (2001.7.24)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 L 23/26
C 08 K 5/01
5/20
C 08 L 21/00
53/02

識別記号

F I

テマコード^{*}(参考)

4 J 0 0 2

C 08 L 23/26
C 08 K 5/01
5/20
C 08 L 21/00
53/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-6907(P2000-6907)

(22)出願日

平成12年1月14日 (2000.1.14)

(71)出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社

東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72)発明者 鈴木 得仁

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号

日本ポリオレフィン株式会社技術本部研究開発センター内

(72)発明者 藤谷 敦治

神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号

日本ポリオレフィン株式会社技術本部研究開発センター内

(74)代理人 100070378

弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【課題】 柔軟で耐摩耗性に優れ、かつ押出成形、射出成形などの成形加工性、とくに射出成形時のエンボスの転写性に優れた材料の提供。

【解決手段】 (a) 架橋ゴムをポリオレフィン系樹脂に分散させた熱可塑性エラストマー 10~70重量% ;
(b) (イ) M L M F R (温度 190°C 、荷重 21.68 N) 0.1 g / 10 分以下及び (ロ) ブロック共重合体中の重合体ブロック B が 60~90 重量% の特性を有する一般式 A - B - A で表記されるブロック共重合体の水素添加誘導体 5~40 重量% ; (e) 鉱物油系ゴム用軟化剤 20~50 重量% を配合してなるエラストマー組成物 100 重量部に対して ; (f) 高級脂肪酸アミド 0.01~1 重量部、(g) ポリオルガノシロキサン 0.5~10 重量部または (h) アクリルシリコーン共重合体樹脂 0.5~15 重量部の少なくとも 1 種類を添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 部分的にあるいは完全に架橋したゴムをポリオレフィン系樹脂に分散させた熱可塑性エラストマー ··· 10~70重量%、
 (b) 下記特性を有する一般式A-B-A (ここでAはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである)で表記されるブロック共重合体の水素添加誘導体 ··· 5~40重量%、
 (イ) MLMFR (JIS K 7210 表1の条件7: 温度190°C、
 荷重211.68N (21.60kgf) 0.1g/10分以下
 (ロ) ブロック共重合体中の重合体ブロックBが60~90重量%
 (e) 鉱物油系ゴム用軟化剤 ··· 20~50重量%
 を配合してなるエラストマー組成物 100重量部に対して、
 (f) 高級脂肪酸アミド ··· 0.01~1重量部、
 (g) ポリオルガノシロキサン ··· 0.5~10重量部、
 (h) アクリルシリコーン共重合体樹脂 ··· 0.5~15重量部

の(f)~(h)のうち、少なくとも1種類を添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 前記の組成物に、さらに(c)エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム20重量%以下、および/または(d)ポリプロピレン系樹脂15重量%以下を配合してなる請求項1に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項3】 成分(c)のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの極限粘度[η]が1.5~10dl/g、ショアA硬度が90以下である、請求項2に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項4】 (f)高級脂肪酸アミドを必須成分とし、(g)ポリオルガノシロキサンまたは(h)アクリルシリコーン共重合体樹脂を併用して添加することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項5】 成分(g)のポリオルガノシロキサンの粘度が1万センチストークス以上である請求項1~4のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱可塑性エラストマーに関するものであり、更に詳しくは柔軟性に富み、表面耐傷つき性に優れ、かつ優れたエンボス転写性を有する熱可塑性エラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、自動車部品や家電部品などの工業部品分野のゴム材料には加硫ゴムが主流であったが、軽量化、リサイクル化が容易であることから、オレフィン*

〔1〕 (a) 部分的にあるいは完全に架橋したゴムをポリオレフィン系樹脂に分散させた熱可塑性エラストマー ··· 10~70重量%、
 (b) 下記特性を有する一般式A-B-A (ここでAはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである)で表記されるブロック共重合体の水素添加誘導体 ··· 5~40重量%、
 (イ) MLMFR (JIS K 7210 表1の条件17: 温度190°C、
 荷重211.68N (21.60kgf) 0.1g/10分以下

*系熱可塑性エラストマーが広く使われるようになった。また塩化ビニル樹脂も広く使用されてきたが、焼却時に有毒ガスであるダイオキシンを発生することから、地球環境問題上有害ガスの発生がないオレフィン系熱可塑性エラストマーが広く使われるようになった。しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーは、主に加硫ゴムを使用しているため、押出成形、射出成形などの成形加工においてエンボス転写性に劣るという欠点があり、この点の改良が強く望まれてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記課題を解決するためになされたもので、柔軟で耐摩耗性に優れ、かつ押出成形、射出成形などの成形加工性、とくに射出成形時のエンボスの転写性に優れた材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的に沿って鋭意検討した結果、特定の熱可塑性エラストマーと特定のブロック共重合体の水素添加誘導体 (=水添ブロック共重合体とも言う。) 及び鉱物油系ゴム用軟化剤からなる熱可塑性エラストマー組成物に高級脂肪酸アミド、ポリオルガノシロキサン、アクリルシリコーン共重合体樹脂のうち少なくとも1種類を、さらには特定のエチレン- α -オレフィン共重合体および/またはポリプロピレン系樹脂を添加して成る組成物が前記目的にかなったものであることを見出して本発明を完成した。

【0005】 すなわち、本発明は

〔1〕 (a) 部分的にあるいは完全に架橋したゴムをポリオレフィン系樹脂に

分散させた熱可塑性エラストマー ··· 10~70重量%、
 (b) 下記特性を有する一般式A-B-A (ここでAはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである)で表記されるブロック共重合体の水素添加誘導体 ··· 5~40重量%、

(イ) MLMFR (JIS K 7210 表1の条件17: 温度190°C、
 荷重211.68N (21.60kgf) 0.1g/10分以下

(ロ) ブロック共重合体中の重合体ブロックBが60～90重量%
 (e) 鉱物油系ゴム用軟化剤 ····· 20～50重量%
 を配合してなるエラストマー組成物100重量部に対して、
 (f) 高級脂肪酸アミド ··· 0.01～1重量部、
 (g) ポリオルガノシロキサン ··· 0.5～10重量部、
 (h) アクリルーサリコーン共重合体樹脂 ··· 0.5～15重量部

の(f)～(h)のうち、少なくとも1種類を添加することを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。[2]

前記の組成物に、さらに(c)エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム20重量%以下、および/または(d)ポリプロピレン系樹脂15重量%以下を配合してなる上記[1]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[3] 成分(c)のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの極限粘度[η]が1.5～10dl/g、ショアA硬度が90以下である、上記[2]に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

[4] (f)高級脂肪酸アミドを必須成分とし、(g)ポリオルガノシロキサンまたは(h)アクリルーサリコーン共重合体樹脂を併用して添加することを特徴とする上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の熱可塑性エラストマー組成物。及び

[5] 成分(g)のポリオルガノシロキサンの粘度が1万センチストークス以上である上記[1]～[4]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。を開発することにより上記の目的を達成した。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いる成分(a)の、部分的にあるいは完全に架橋したゴム成分を含むオレフィン系熱可塑性エラストマーは、従来公知の方法によって製造することができる。具体的にはオレフィン系樹脂とオレフィン系ゴムとのブレンド物を有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得ることができる。これらの有機過酸化物の存在下に動的に架橋する方法は、例えば、特公昭53-34210号公報、特開昭53-149241号公報、特開平1-197544号公報等に記載されている。このようなゴムをポリオレフィン系樹脂に分散した熱可塑性エラストマーとしては、市販されている日本ポリオレフィン(株)製のオレフレックス(商品名)等を用いることができる。

【0007】ここで成分(a)に用いるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1または4-メチルベンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体もしくはこれらの共重合体が挙られる。中でもプロピレン系樹脂、たとえばアイソタクチックポリプロピレン、プロピレンとエチレンまたはプロピレンとブテン-1、ヘキセン-1などの α -オレフィンとのランダムまたはブロック共重合体などが特に好ましい。成分(a)に用いる架橋したオレフィン系ゴムとしては、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムあるいはエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムが挙げら

れる。

【0008】成分(a)としての熱可塑性エラストマーのHLMFR (JIS K-7210の方法に準じて、

10 温度230°C、荷重211.68N(21.60kg f)の条件での数値)は1,000g/10分以下、好ましくは700g/10分以下である。HLMFRが1,000g/10分を超えると組成物の破断強度等の力学特性が著しく低下するとともに成形品がべたつき易くなるため好ましくない。熱可塑性エラストマー組成物に対する成分(a)の配合量は10～70重量%が好ましい。10重量%より少ないと架橋ゴム成分が少くなり耐摩耗性に劣る。また70重量%より多く配合すると架橋ゴム成分が多くなり、成形加工性、とくに射出成形20 時のエンボス転写性が悪くなる。

【0009】本発明で用いる成分(b)は、一般式がA-B-Aで表されるブロック共重合体を水素添加処理して得られる水素添加誘導体であり、上記一般式において、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックである。重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素は、好ましくはスチレンであり、 α -メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソブレンが好ましく、また両者の混合体でも良い。

【0010】ブロック共重合体の水素添加誘導体のMLMF Rは0.1g/10分以下、好ましくは0.01g/10分以下である。MLMF Rが0.1g/10分を超えると熱可塑性エラストマー組成物の破断強度等の力学特性が著しく低下するとともに成形品がべたつき易くなるため好ましくない。また、これらのブロック共重合体中の重合体ブロックBは、ブロック共重合体全体に占める割合が60～90重量%である必要があり、65～87重量%であることが好ましい。重合体ブロックBが40 60重量%未満の場合は、ブロック共重合体が水素添加された後のエラストマー性を保持し難くなり、90重量%を超えた場合は、機械的強度に劣るため好ましくない。また、これらのブロック共重合体の水素添加誘導体において、重合体ブロックB中の共役二重結合の少なくとも50%以上、好ましくは80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加されたものが好ましい。この様なブロック共重合体の水素添加誘導体としては市販されている株式会社クラレ製のセプトン(商品名)等を用いることができる。

【0011】熱可塑性エラストマー組成物に対する成分(b)の配合量は5～40重量%が必要である。5重量%より少ないと柔軟性が不足するし、また40重量%より多く配合すると成形品にべつつきが生じる。本発明においては、柔軟性に優れ、成形加工性、特に射出成形時のエンボス転写性などあるいは耐熱性を付与するため、成分(c)エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム20重量%以下および/または成分(d)ポリプロピレン系樹脂15重量%以下を配合することが好ましい。

【0012】本発明で用いる成分(c)のエチレン- α -オレフィン共重合体ゴムは、少なくともエチレンと α -オレフィンを成分とする共重合体である。エチレンと共重合される α -オレフィンとしては、炭素数が多くとも20個、好ましくは12以下の α -オレフィンであり、その代表例としてプロピレン、ブテン-1、ヘキセニ-1、4-メチルベンテン-1およびオクテン-1などが挙げられる。これら1種または2種以上をエチレンと共重合したものである。 α -オレフィンの共重合割合は通常5～60モル%である。

【0013】エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとしては、これらの α -オレフィンに加え更にジエンモノマーを共重合することが可能である。ジエンモノマーとしては、炭素数4以上のジエンモノマー、例えば、ブタジエン、1,4-および1,5-ヘキサジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンおよび1,4-オクタジエンのごとき鎖状ジエン化合物、環状ジエン、例えばシクロヘキサジエン、シクロオクタジエンおよびジシクロペンタジエン、アルケニルノルボルネン、例えば、5-エチリデン-および5-ブチリデン-2-ノルボルネン等を用いたものが挙げられる。これらの中でエチリデンノルボルネンまたはジシクロペンタジエンを用いることが好ましい。ジエンモノマーの共重合割合は多くとも10モル%であり、とりわけ5モル%以下が望ましい。

【0014】該エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムのMFR (JIS K-7210表1の条件14:温度230°C、荷重21.18N)は2g/10分以下、好ましくは1g/10分以下、特に好ましくは0.5g/10分以下のものである。MFRが2g/10分を超えると得られる組成物の破断強度等の力学特性が悪化するとともに成形品にべつつきが生じ易くなる。成分(c)の配合量は20重量%以下であり、5～20重量%が好ましい。成分(c)を配合することにより、柔軟性に優れ、成形加工性とくに射出成形時のエンボス転写性が良好になる。20重量%より多く配合した場合には架橋されていないゴム成分が多くなり熱可塑性エラストマー組成物としての耐摩耗性が悪くなる。

【0015】更に該エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとして以下の特性を有するものを用いることにより、本発明によるエラストマー組成物の破断強度、耐熱

性を更に向上させることができる。すなわち、該エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムの135°Cのデカルボニルにおける極限粘度[η]は1.5～10dL/g、好ましくは3～6dL/gである。1.5dL/g未満ではエラストマー組成物の強度、圧縮永久歪の改良効果が小さい。一方10dL/gを超えると流動性が低下し、押出成形時の表面肌荒れや射出成形時のエンボス転写不良など、成形加工性が悪くなるので好ましくない。

【0016】また、良好な柔軟性、ゴム弾性を發揮させるために、共重合体ゴムのショアA硬度は90以下、好ましくは80以下、特に好ましくは75以下である。ショアA硬度が90を超えると柔軟性が不足する傾向になる。該共重合体ゴムの引張破断強度は未架橋の状態で6.86MPa以上、好ましくは9.80MPa以上あることが好ましい。6.86MPa未満ではエラストマー組成物の強度、耐熱性の向上が小さい。更に、耐熱性を向上させるためには該共重合体ゴムの示差走査熱量計(DSC)で測定して100°C以上にポリエチレン性結晶の融解ピークを持つ必要がある。このような融解成分をもたないものは耐熱性の向上効果が小さい。

【0017】かかる特性を有する共重合体ゴムの好適な製造方法として特開昭57-179207号公報に示された例を挙げることができる。該方法によれば、エチレンと α -オレフィンとをチーグラー型触媒の存在下で、炭素数4以下の飽和あるいは不飽和炭化水素中で50°C以下の反応温度で、スラリー状態で共重合することにより、本発明に好適な共重合体ゴムをつくることができる。本製造法はスラリー状態で製造することにより、従来の溶液重合法と異なり、高融点のPE結晶成分を含む共重合体ゴムを容易につくることが可能となる。

【0018】このような方法に好適な触媒としては、特開昭47-34478号公報、同51-28189号、同52-151691号、または56-11909号提案されているような、チタン、塩素、必要に応じてマグネシウムを含む固体成分とアルミニウムトライアルキルのような有機アルミニウム化合物および必要に応じて第3成分を含む触媒系、あるいは特開昭56-151707号公報、同57-141410号、同58-45209号、または同59-215304号に提案されているような、少なくとも、Ti、Mg、ハロゲンを含む化合物を酸素または窒素を含む環状化合物あるいはこれと有機アルミニウム化合物で処理した固体成分と、有機アルミニウム化合物あるいはこれと酸素を含む環状化合物からなる触媒系が好適である。好ましくは特開昭56-151707あるいは同59-215304号に提案された触媒系である。

【0019】本発明に用いる成分(d)のポリプロピレン系樹脂としては、プロピレン単独重合体、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、結晶性プロピレン-エチレンランダム共重合体、結晶性プロピレン-エチ

レンープテンランダム共重合体等を挙げることができる。これらの中でもDSCを用いて測定される主吸熱ビーク温度T_{m p} [DSCを用いるT_{m p}]の測定方法は、DSC測定装置(バーキンエルマー社製)を用いて、試料3~5mgを230°Cに昇温して融解した後、降温速度10°C/分で25°Cまで冷却し、25°Cで5分間保持した後、昇温速度10°C/分で230°Cまで昇温した時に得られる吸熱ビーク曲線から主吸熱ビーク温度(T_{m p})が求められる。1は120°C以上であることが望ましく、さらには145°C以上あることが好適である。T_{m p}が120°C未満では得られる熱可塑性エラストマーにベタツキが生じやすくなると共に耐熱性に劣る。このプロピレン系樹脂のMFRは0.1~1000g/分が好ましく、より好ましくは0.5~100g/10分であることが望ましい。成分(d)の配合量は15重量%以下が好ましい。より好ましくは3~15重量%の範囲で選択される。15重量%より多く配合すると柔軟性に劣る。

【0020】本発明で用いる成分(e)の鉱物油系ゴム用軟化剤は、熱可塑性エラストマー組成物の流動性および柔軟性を向上させる目的で添加されるものである。鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびバラフィン鎖の三者の組み合わせた混合物であって、バラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをバラフィン系と呼び、ナフテン環炭素数が30~45%のものはナフテン系、芳香族炭素数が30%以上のものは芳香族系と呼ばれて区別されている。本発明での成分(e)として用いられる鉱物油系ゴム用軟化剤は特に限定されるものではないが、バラフィン系およびナフテン系のものが成分(b)に対する分散性の点で好ましい。なかでもバラフィン系のものが好適であり、更にバラフィン系の中でも芳香族環成分含有量5%以下のものが最適である。本発明の組成物に配合される鉱物油系軟化剤の量は20~50重量%である。20重量%未満の配合は組成物の流動性および柔軟性に劣り、50重量%を超えて配合した場合には、成形品にべとつきが生じるため好ましくない。

【0021】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記エラストマー組成物[成分(a)+成分(b)+成分(c)+成分(d)+成分(e)]の表面滑性、表面傷付き性、耐摩耗性を改善するため、成分(f):高級脂肪酸アミド、成分(g):ポリオルガノシロキサン及び成分(h):アクリルシリコーン共重合体樹脂の内の少なくとも1成分を配合することによりこの性能を飛躍的に改善できることを見いだして本発明を完成したものである。本発明においては、滑剤である成分(f)、成分(g)及び成分(h)はその少なくとも1種を用いれば良いが、さらには、成分(f)と成分(g)、または成分(f)と成分(h)の2種を併用することが有効である。

【0022】本発明で用いる成分(f)の高級脂肪酸アミドとしては特に限定はされないが、具体例としてラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどの飽和脂肪酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブライシン酸アミド、エライジン酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドなどのビス脂肪酸アミドなどが用いられる。なかでも融点として約70°Cから110°Cの範囲の化合物が好ましい。添加量はエラストマー組成物、成分[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)]の合計100重量部に対して約0.01~1重量部である。添加量が0.01重量部以下であると、成形した製品の表面滑性が不十分となり傷付き性に劣る。また1重量部を超えて添加した場合には、成形品にべとつきが生じるため好ましくない。

【0023】本発明で用いる成分(g)のポリオルガノシロキサンとしては、粘度が1万センチストークス以上のものであるが、10万センチストークス以上のものが好ましく、100万センチストークス以上であればより好ましい。粘度が1万センチストークス未満では得られる熱可塑性エラストマーの表面外観が時間経過とともに悪化するので好ましくない。また配合において必要に応じホモポリプロピレンとマスター・バッチを作つてから用いても良い。エラストマー組成物に対する配合量は、成分[(a)+(b)+(c)+(d)+(e)]の合計100重量部に対して約0.5~10重量部である。添加量が0.5重量部以下であると成形した製品の表面滑性が不十分となり耐摩耗性に劣る。また10重量部を超えて添加した場合には、成形品の表面にブリードし、べとつきが生じるため好ましくない。本発明のポリオルガノシロキサンは本質的にジオルガノシロキサン単位からなり、有機基/珪素原子の比は約2である。有機基は、たとえばジメチルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチルアリルシロキサン単位およびフェニルビニルシロキサン単位の如きジオルガノシロキサン単位として存在するメチル、フェニル、ビニルおよびアリルから選ばれる。

【0024】本発明で用いる成分(h)のアクリルシリコーン共重合体樹脂は、エラストマー組成物に配合することによりその表面の滑性を上げ、耐摩耗性を向上させる。とくに滑性をもったシリコーン樹脂に、アクリル樹脂を共重合することにより、中でもポリオレフィン系樹脂などとの相溶性を上げ、表面滑性を持続的に保つことができる。本発明の組成物に配合されるアクリルシリコーン共重合体樹脂の量は0.5~15重量部である。添加量が0.5重量部より少ない場合は、十分な滑性が得られず、耐摩耗性が劣り、15重量部を超えて添

加した場合は、成形品の表面のブリードにより外観が損なわれる。通常エラストマー組成物の表面滑性を上げるために滑剤は、大量に用いた場合べとつきが生ずる。しかしながら、上記のような組合せて併用することにより、その理由は定かではないが、高度な滑性すなわち耐摩耗性がべとつきを生ずることなく得られる。高温にさらされる環境では、特に好適である。したがって、よりきびしいスペックを持つ部品例えは、接触機会の頻繁な車両用のアシストグリップ、シフトレバー、アームレストなどにも使用が可能となる。

【0025】なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には必要に応じて、酸化防止剤、耐候材、造核剤、着色剤、各種フィラー等を添加しても良い。本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法としては、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられる一般的な全ての方法を採用できる。基本的には機械的溶融混練方法であり、これらには単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、各種ニーダー、ブラベンダー、ロール等が用いられる。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は一般的に使用される熱可塑性樹脂成形機を用いて成形することが可能であって、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の各種の成形方法が適用可能である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

(測定方法)

【HLMFR】JIS K-7210の方法に準じて、温度230°C、荷重211.68Nの条件で測定した。

【MLMFR】JIS K-7210、表1の条件17で測定した。

【MFR】JIS K-7210、表1の条件14で測定した。

【ショアA硬度】ASTM D2240に従い測定した。

*

* 【引張試験】JIS K6301に準じ3号ダンヘルを用いて、引張速度200mm/分の条件で破断強度および破断伸びを測定した。

【0027】【表面耐傷つき性試験】サイズ140×140mm、厚さ2mmの平板を射出成形により作成した。HEIDON社製学振式摩耗試験機(HEIDON-14DR)に、日本規格協会JIS染色堅ろう度試験用綿(カナキン3号)を摩耗治具にセットし、該平板表面に摩耗治具を乗せ、垂直荷重400g、移動速度1.700mm/分、移動距離100mm、200往復にて1回ずつ測定を行った。測定部分を目視にて観測し、摩耗の跡および布への色落ちがはっきりと観察された場合を×、どちらかでも僅かに観察された場合を△、どちらも全く観察されなかった場合を○と評価した。

【0028】【エンボス転写性】射出成形で平板を作成し、目視観察により評価した。

○：全面クリアなシボが作成。

×：一部に不明瞭なシボがある。

【触感】射出成形で平板を作成し、直接手で触れて以下のように判定した。

○：べたつき感がなく、良好な感触を示す。

△：べたつき感が若干感じられる。

×：べたつき感がかなり感じられる。

【0029】【原材料】下記各原材料を用いて各種の熱可塑性エラストマー組成物を調製した。

○ 成分(a)：オレフィン系熱可塑性エラストマー、部分的にあるいは完全に架橋したゴム成分を含むオレフィン系熱可塑性エラストマーとしてはTPE-1(HLMFR:330g/10分、ショアA:86、日本ボリオレフィン(株)製「オレフレックスE410G」)

30 ○ 成分(b)：ブロック共重合体の水素添加誘導体用いたブロック共重合体の水素添加誘導体を表1に示す。

【0030】

【表1】

| No. | | MFR (g/10分) |
|-------|--|------------------|
| SEP-1 | スチレンの重合体ブロックと、イソブレンとブタジエンのランダム共重合体ブロックとのブロック共重合体水素添加誘導体(スチレン含有量:30重量%) | 0.01未満 (流動せず) |
| SEP-2 | スチレンの重合体ブロックと、イソブレン重合体ブロックのブロック共重合体水素添加誘導体(スチレン含有量:13重量%) | 1 |

【0031】○ 成分(c)：エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム

エチレン- α -オレフィン共重合体ゴムとして、エチレ

ンプロピレン共重合体ゴム「EP-1(MFR:0.02g/10分、 $[\eta]=5.4 \text{ dl/g}$ 、ショアA硬

度=73、モンテル・エスディーケイ・サンライズ

(株) 製「ST053T」)

○ 成分 (d) : ポリプロピレン

ポリプロピレンとして PP-1 (エチレン含有量: 0.5 重量%以下、MFR: 30 g/10 分、T_{mp} = 163°C、モンテル・エスディーケイ・サンライズ(株) 製「PX900N」)。

○ 成分 (e) : 鉱物油系ゴム軟化剤

鉱物油系ゴム軟化剤はパラフィン系オイル (流動点: -15°C、動粘度@98°C: 38.1 センチストークス、引火点: 300°C、出光興産製「PW-380」) を用いた。

○ 成分 (f) : 高級脂肪酸アミド

用いた高級脂肪酸アミドは、オレイン酸アミドである。

【0032】○ 成分 (g) : ポリオルガノシロキサン
用いたポリオルガノシロキサンは次のものである。

<Si-1>ストレートシリコーンオイル (ポリジメチルシロキサン) (東レダウコーニング製「シリコーンオイル BY16-140」) 粘度: 100万センチストークス、可塑度: 1.5~2.0、比重0.98 (25°C)、屈折率1.404 (25°C)

<Si-2>ストレートシリコーンオイル (ポリジメチルシロキサン) (東レダウコーニング製「シリコーンオイル SH200-10万」) 粘度: 10万センチストークス、比重0.98 (25°C)、屈折率1.404 (25°C)

<Si-3>ストレートシリコーンオイル (ポリジメチルシロキサン) (東レダウコーニング製「シリコーンオイル SH200-1万」) 粘度: 1万センチストークス、比重0.98 (25°C)、屈折率1.404 (25°C)

○ 成分 (h) : アクリル-シリコーン共重合体樹脂
アクリル-シリコーン共重合体樹脂は<SA-1>シャリースR-170 (日信化学工業製) を用いた。

【0033】(実施例1~13) ゴムをポリオレフィン系樹脂に分散させた熱可塑性エラストマー、プロック共重合体の水素添加誘導体、エチレン- α -オレフィン共重合体ゴム、ポリプロピレン系樹脂及び鉱物油系ゴム軟化剤を表2及び表3に示す割合で配合したエラストマー組成物に対し高級脂肪酸アミド、ポリオルガノシロキサン、アクリル-シリコーン共重合体樹脂を上記表に示す割合で配合し、該組成物を同方向二軸押出機KTX-37 (神戸製鋼(株)製) を用いて溶融混練しペレットを得た。得られたペレットを射出成形でサンプルを作成し、前記の諸物性の評価を行った。結果を表2、3に示した。また実際にグラブレールを成形し、シボ転写性、触感、耐熱性のほかに車に搭載しての長期性能などの評価を行っており、いずれも良い結果を得ている。

【0034】

【表2】

| | 単位 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 |
|--------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| (a) TPE-1 | 重量% | 33 | 30 | 35 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| (b) SEP-1 | 重量% | 17 | 15 | 18 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| (b) SEP-2 | 重量% | | | | | | | |
| (c) EP-1 | 重量% | 15 | 20 | 8 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| (d) PP-1 | 重量% | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| (e) PE980 | 重量% | 30 | 30 | 29 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| (f) ルイク 鋼アミド | 重量部 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | | | | |
| (g) Si-1 | 重量部 | | | | 0.5 | 5 | | |
| (g) Si-2 | 重量部 | | | | | 5 | | |
| (g) Si-3 | 重量部 | | | | | | 5 | |
| (h) SA-1 | 重量部 | | | | | | | |
| HDMFR | g/10分 | 400 | 360 | 680 | 460 | 620 | 620 | 610 |
| 邵氏硬度 | | 63 | 63 | 72 | 63 | 63 | 63 | 63 |
| 傷付き性 | | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| シボ転写性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 触感 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |

| | 単位 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 実施例13 |
|-------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| (a) TPE-1 | 重量% | 33 | 33 | 33 | 25 | 38 | 45 |
| (b) SEP-1 | 重量% | | 17 | 17 | 30 | 22 | 15 |
| (b) SEP-2 | 重量% | 17 | | | | | |
| (c) EP-1 | 重量% | 15 | 15 | 15 | 10 | | |
| (d) PP-1 | 重量% | 5 | 5 | 5 | | 5 | |
| (e) PW380 | 重量% | 30 | 30 | 30 | 35 | 35 | 40 |
| (f) ルイク酸アミド | 重量部 | 0.1 | | 0.1 | 0.2 | | |
| (g) Si-1 | 重量部 | 3 | | | | | 3 |
| (g) Si-2 | 重量部 | | | | | | |
| (g) Si-3 | 重量部 | | | | | | |
| (h) SA-1 | 重量部 | | 5 | 3 | | 10 | |
| HLMFR | g/10分 | 600 | 600 | 570 | 410 | 550 | 700 |
| 邵氏A硬度 | | 63 | 63 | 63 | 50 | 63 | 60 |
| 傷付き性 | | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |
| シボ軽写性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 触感 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0036】(比較例1～7)比較のため、表4に示す

材料、配合量にてサンプルを作成し、実施例と同様に諸物性の評価を行った。評価結果を表4に併せて示す。

【0037】

【表4】

| | 単位 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| (a) TPE-1 | 重量% | 33 | 33 | 30 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| (b) SEP-1 | 重量% | 17 | 17 | 15 | 17 | 17 | 17 | 17 |
| (b) SEP-2 | 重量% | | | | | | | |
| (c) EP-1 | 重量% | 15 | | 25 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| (d) PP-1 | 重量% | 5 | 20 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| (e) PW380 | 重量% | 30 | 30 | 25 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| (f) ルイク酸バフ | 重量部 | | 0.5 | 0.2 | 3 | | | |
| (g) Si-1 | 重量部 | | | | 15 | | | |
| (g) Si-2 | 重量部 | | | | | 15 | | |
| (g) Si-3 | 重量部 | | | | | | 15 | |
| (h) SA-1 | 重量部 | | | | | | | |
| HLHR | g/10分 | 400 | 760 | 630 | 400 | 810 | 790 | 600 |
| 引張破断強度 | MPa | 4.6 | 9.2 | 5.2 | 4.6 | 4.3 | 4.4 | 4.7 |
| 引張破断伸び | % | 350 | 560 | 510 | 350 | 360 | 370 | 360 |
| ショアA硬度 | | 63 | 80 | 70 | 63 | 63 | 63 | 63 |
| 傷付き性 | | × | △ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 油転写性 | | ○ | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 触感 | | ○ | ○ | × | × | × | × | × |

【0038】表2、3から明らかなように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を用いたグラブレールであると、優れたゴム特性および耐傷つき性を有する上に、押出成形や射出成形などのエンボス転写性に優れており、しかもバラフィン系オイル（鉱物油系ゴム用軟化剤）のブリードもない。

* 【0039】
 30 【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性に富み、表面耐傷つき性に優れ、かつ優れたエンボス転写性を有する。また軽量でリサイクルが容易であり省エネルギー、省資源タイプのエラストマーであり、環境面からも良好なものである。

フロントページの続き

| (51) Int.Cl.' | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|------------------|------|----------------|-----------|
| //(C 0 8 L 23/26 | | (C 0 8 L 23/26 | |
| 21:00 | | 21:00 | |
| 53:02 | | 53:02 | |
| 83:04 | | 83:04 | |
| 33:00 | | 33:00 | |
| 23:08 | | 23:08 | |
| 23:10) | | 23:10) | |

(72)発明者 山本 晃市
神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号
日本ポリオレフィン株式会社技術本部研
究開発センター内

F ターム(参考) 4J002 AE055 BB03W BB05X BB054
BB12W BB125 BB14W BB145
BB15X BB154 BB155 BB17W
BG005 BG075 BP01Y BP025
CP035 EP016 EP026 FD025
FD170 GQ00